

CARACTERIZACIÓN *IN SITU* DE PELÍCULAS AUTO-ENSAMBLADAS DE POLI(ÁCIDO ACRÍLICO) Y POLI(HIDROCLORURO DE ALILAMINA) POR MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA CON CELDA PARA LÍQUIDOS

F. Tristán López^(a), J. Luis Menchaca^(b), E. Pérez^{(c)*}

^(a)CIEP/Facultad de Ciencias Químicas/U.A.S.L.P., ^(b) Unidad Académica de Física, Universidad Autónoma de Zacatecas, Calzada Solidaridad esq. Paseo a la bufa s/n, C.P. 98060. Zacatecas, Tel. (492) 924 13 14,

^{(c)*}Instituto de Física, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Manuel Nava # 6, Zona Universitaria, C.P. 78290. San Luis Potosí, S. L. P. Tel. (444) 826 23 62-65. Fax. (444) 8 13 38 74, elias@dec1.ifisica.uaslp.mx

Resumen.- Las películas multicapa auto-ensambladas (PMs) de poli(ácido acrílico) [PAA] y poli(hidrocloreuro de alilamina) [PAH] se caracterizan *in situ* utilizando la celda para líquidos del microscopio de fuerza atómica (LC-AFM). Esta técnica permite estudiar las PMs sobre una superficie de silicio eliminando los efectos del proceso de secado. La arquitectura de la PM analizada está formada por una capa de poli(etilimina) y cuatro bicapas de PAA/PAH (PEI[PAA/PAH]₄) ensambladas a un pH de 7.4 y una fuerza iónica de 0.1 M NaCl. Este sistema es comparado con la PM PEI[PSS/PAH]₄ ensamblada en las mismas condiciones. Se determinó que el tamaño de los aglomerados en la película PAA/PAH es mayor que en la película PSS/PAH, aunque en esta última la estructura granular está más definida y presenta un mayor número de aglomerados con una distribución más uniforme en la superficie. También se comparan las estructuras de la PM de PAA/PAH en diferentes condiciones de secado y se comparan con la estructura *in situ*.

Introducción

Las películas formadas por multicapas de polielectrolitos (PMs) fueron propuestas inicialmente por Decher y colaboradores en 1992.¹ Desde entonces, las películas multicapa de polielectrolitos han sido estudiadas ampliamente debido a sus aplicaciones en diferentes campos de la ciencia de los materiales, las cuales son muy variadas ya que las superficies recubiertas con polielectrolitos (PEL) se pueden funcionalizar fácilmente en presencia de moléculas ionizables de tipo biológico (proteínas, ácidos nucleicos, polisacáridos entre muchas otras),² coloides (nano-partículas metálicas o poliméricas),³ pero también con arcillas,⁴ nanotubos de carbón,⁵ etc. La estructura interna y superficial de las PMs depende de múltiples parámetros tales como: la naturaleza, peso molecular, y el grado de ionización de las cadenas de PEL, la fuerza iónica del medio, el pH, etc.,⁶ sin embargo, algunos otros como el proceso de secado y su efecto en la conformación final no han sido estudiados ampliamente.

Aunque las PMs han sido estudiadas por una gran variedad de técnicas, la caracterización *in situ* no siempre es posible, de tal manera que algunas características importantes de las películas se pierden durante el proceso de secado. Una de las técnicas que se han aplicado exitosamente al estudio de la estructura superficial de las PMs es el microscopio de fuerza atómica (AFM), que ha permitido identificar una estructura granular en diferentes películas formadas por polielectrolitos.⁷ Inclusive, en el caso de películas formadas por polielectrolitos débiles como la PM formada por [PAA]/[PAH], la estructura altamente rugosa en determinadas condiciones se puede transformar en microporos o nanoporos.⁸ En años recientes se ha llevado a cabo un esfuerzo por caracterizar las películas *in situ*. Uno de estos trabajos ha reportado la caracterización capa por capa del sistema PSS/PAH completamente ensamblado en el interior de la celda para líquidos del AFM y que presenta

una estructura granular cuya morfología es completamente diferente a la que se observa cuando la película multicapa se ha sometido a un proceso de secado.⁹

El propósito de este trabajo es caracterizar *in situ* el auto-ensamblado de PAA y PAH utilizando la técnica de AFM con celda para líquidos (LC-AFM), para identificar la estructura superficial del sistema y contrastar esta estructura con la que se encuentra al estudiar el sistema después de un proceso de secado. Además se compara con la estructura obtenida bajo las mismas condiciones para el sistema PSS/PAH. EL análisis de esta estructura superficial es de gran importancia en el diseño de nuevos materiales basados en PELs auto-ensamblados.

Sección Experimental

Materiales: Se utilizaron los siguientes polielectrolitos: poli(ácido acrílico), [PAA], aniónico, peso molecular ~ 70 000 en solución acuosa al 35% en peso (Sigma), poli(4-estirensulfonato de sodio) [PSS], aniónico, peso molecular ~ 70 000 (ACROS Organics), pol(hidrocloruro de alilamina), catiónico, [PAH], peso molecular ~ 70 000 (Alfa-Aesar), y poli(etilenimina), catiónico, [PEI], peso molecular ~ 50-60 000 en solución acuosa al 50 % en peso (ACROS Organics). Todos polielectrolitos se prepararon en solución amortiguadora MES-TRIS-NaCl: ácido 2-(N-morfolino) etanosulfónico (MES), Tris(hidroximetil)aminometano (TRIS), ambos con una concentración de 25 mM y NaCl con una concentración 100 mM (todos de Sigma), en agua desionizada Millipore (17.6 MΩ cm). La solución amortiguadora tiene un pH de 7.4. La concentración de las soluciones de polielectrolito es 1 mg/ml en todos los casos. Como sustratos se utilizaron obleas de silicio ([1 0 0], Wacker-Chemie) que fueron limpiados con solución "piraña" (50% ácido sulfúrico y 50% de peróxido de hidrógeno).

Equipo: El LC-AFM que se emplea es un Nanoscope III (Digital Instruments) con puntas de nitruro de silicio MLCT-AUHW (Park Scientific) con una constante de resorte de 0.01 N m⁻¹. Las imágenes se capturan en la modalidad de altura con una resolución de 512 x 512 píxeles² a 1 Hz. El análisis de las imágenes de 5 x 5 y 2.5 x 2.5 μm² se realiza con el programa Nanoscope v5.12, para determinar el número y el tamaño de los aglomerados que se forman en la superficie.

Metodología: La construcción de las multicapas dentro de la celda para líquidos se realizó siguiendo la metodología reportada por Menchaca *et al.*⁹

Resultados y Discusión

En la figura 1(A) se muestran las imágenes de AFM de la evolución capa por capa de la película formada por el sistema de PELs PAA/PAH, donde podemos observar la estructura granular de la película y como se modifica al depositar cada capa de PEL. Además, podemos ver la evolución de los aglomerados que se forman en la superficie del sustrato de silicio. Se puede observar que el sustrato afecta la estructura de las primeras dos capas de PELs, pero a partir de la tercera capa la estructura granular característica de una PM se puede apreciar claramente.⁷ La estructura granular está formada por varias cadenas de PELs tanto aniónicos como catiónicos que forman complejos sobre el sustrato.

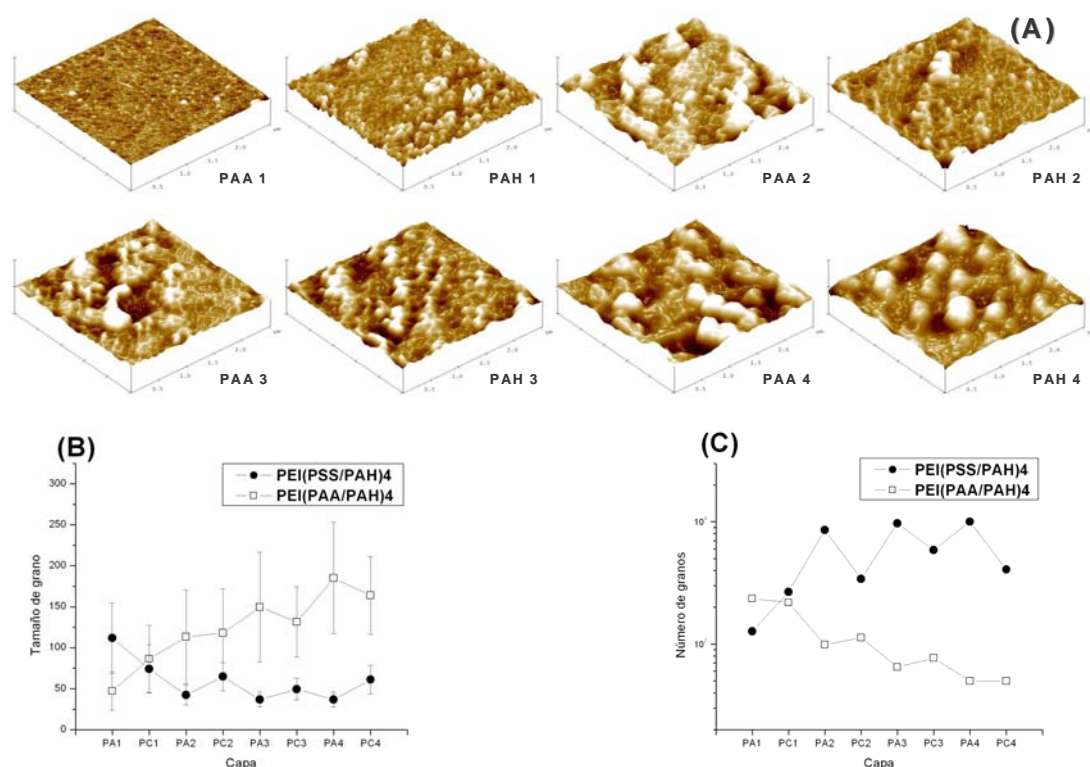


Figura 1- (A) Imágenes de AFM capa por capa de la PM de PAA/PAH (Imágenes de $2.5 \times 2.5 \mu\text{m}^2$, altura = 80 nm). Además se muestra un análisis comparativo de las estructuras superficiales en dos sistemas PAA/PAH (Ambos PEL débiles) y PSS/PAH (PEL fuerte y débil) donde se muestra la comparación en (B) tamaño (radio) y (C) número de aglomerados en ambos sistemas de PMs a partir de las imágenes de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$

Cuando se compara el tamaño y número de granos del sistema PAA/PAH con el sistema PSS/PAH podemos observar que existen diferencias notables entre las estructuras granulares de ambos sistemas (figuras 1(B) y 1(C)). Los aglomerados del sistema PSS/PAH son más numerosos sobre la superficie pero pequeños en diámetro y altura que los observados para el sistema PAA/PAH. La estructura granular de la PM de PSS/PAH permanece bien definida conforme aumenta el número de capas del sistema y sufre pocas modificaciones, mientras que en la PM de PAA/PAH, los aglomerados superficiales comienzan a agregarse, y la estructura granular inicial es muy diferente de la estructura granular final. El radio de los aglomerados se incrementa conforme aumenta el número de capas en el sistema PAA/PAH (figura 1(B)), mientras que en el sistema PSS/PAH llega a un valor constante. La diferencia de comportamiento entre ambas PMs se debe a que el PSS es un PEL fuerte, mientras que el PAA es un PEL débil. En el caso del PSS se forman estructuras compactas y definidas, mientras que los aglomerados que se forman después de depositar el PAA son visiblemente más voluminosos. Esto relacionarse con comportamiento reportado que presenta el aumento del espesor de la PM cuando se incrementa el número de capas: de tipo lineal para el PEL fuerte (PSS), y exponencial para el PEL débil (PAA).¹⁰ Por otra parte, el número de granos (figura 1(C)) es un parámetro que indica cuantos aglomerados formados por complejos de PEL existen en la superficie.

Además, el número de aglomerados en la superficie es mayor en la película PSS/PAH que en la película PAA/PAH. Sin embargo, en ambos sistemas se pueden apreciar oscilaciones en la tendencia global. El número de aglomerados aumenta con cada adición de una nueva capa de PSS mientras que disminuye con cada adición de una capa de PAH. Esta tendencia es opuesta en el caso del sistema PAA/PAH. Al incluir todas estas tendencias podemos concluir que en la película PSS/PAH la estructura granular es más compacta, definida y con un mayor número de aglomerados que en la película PAA/PAH, donde los aglomerados comienzan a agregarse conforme se incrementa el número de capas.

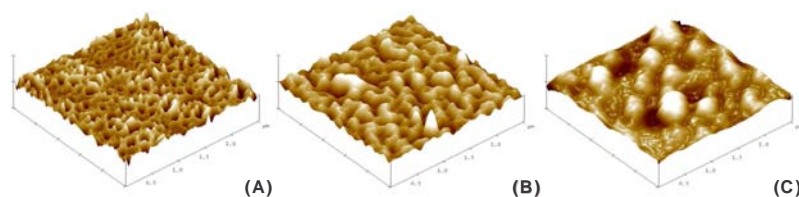


Figura 2- Imágenes de AFM de la estructura de la multicapa PAA/PAH (A) secada con N_2 , (B) secada al medio ambiente, e (C) *in situ*. [Imágenes de $2.5 \times 2.5 \mu m^2$, altura = 80 nm]. Las condiciones experimentales para todos los experimentos son: pH=7.4, 0.1 M NaCl, CPEL=1 mg/ml.

Finalmente se hace una comparación entre las estructuras superficiales que se obtienen a partir de la película multicapa PAA/PAH en las mismas condiciones experimentales y sobre el mismo tipo de sustrato pero con diferentes condiciones de secado. La figura 2(A) muestra una película PAA/PAH que ha sido sometida a un proceso de secado forzado con N_2 . En la figura 2(B) se muestra una película que ha sido sometida a un proceso de secado al medio ambiente y en la figura 2(C) se muestra la película en el interior de la LC-AFM (*in situ*). Las diferencias entre las estructuras son evidentes en las imágenes. La película multicapa *in situ* muestra aglomerados voluminosos. Sin embargo, una vez que se inicia el proceso de secado al medio ambiente estos aglomerados comienzan a relajarse y a agregarse obteniéndose una morfología como la que se muestra en la figura 2 (B), esto demuestra la existencia de un efecto cinético inducido por el proceso de secado. Este efecto cinético es mucho más evidente cuando se emplea un proceso de secado forzado, donde la estructura granular inicial prácticamente desaparece, dando lugar a una película con poros muy bien definidos en la superficie. De esta manera se muestra que es posible obtener diferentes estructuras superficiales, y por lo tanto diferentes propiedades, de una misma PM (PAA/PAH) simplemente al modificar las condiciones de secado.

Conclusiones

Se analizó la estructura superficial *in situ* de una película multicapa de polielectrolitos de PAA/PAH ensamblada sobre un sustrato de silicio, donde se identificó la estructura granular sobre la superficie característica de este tipo de sistemas. Se ha hecho una comparación entre las películas formadas por PAA/PAH y PSS/PAH, y el análisis muestra diferencias en la estructura superficial entre ambas películas en la construcción capa por capa a las mismas condiciones experimentales. Estas diferencias son inducidas por la sustitución de un polielectrolito fuerte (PSS) por uno débil (PAA). Además se comprobó el efecto inducido por el tipo de secado en la estructura superficial de la película PAA/PAH. De esta forma se puede deducir que las propiedades superficiales de esta

película pueden modificarse en forma importante por el proceso de secado. Nuevamente se confirma que los sistemas de multicapa de polielectrolito son muy sensibles a las condiciones de deposición, por lo cual es evidente que la caracterización *in situ* de estos sistemas es de gran importancia, dado su utilización como soporte de materiales de interés, donde la adsorción de estos materiales estará determinada por la estructura superficial de la película.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido parcialmente apoyado por los proyectos CONACYT SEP-2004-C01-45951 y 47611. Los autores agradecen al Dr. Jaime Ruiz del IFUASLP por las facilidades otorgadas para el uso del AFM.

Referencias

- 1 Decher G. Hong J. D. and Schmitt, J., *Thin Solid Films*, **1992**, 210/211, 831
- 2 Salloum, D. S., Schlenoff, J. B., *Biomacromolecules*, **2004**, 5, 1089; Lvov, Y., Decher, G., Sukhorokov, G., *Macromolecules*, **1993**, 26, 5396; Schoeler, B., Delorme, N., Doench, I., Sukhorukov, G. B., Fery, A., Glinel, K., *Biomacromolecules*, **2006**, 7, 2065
- 3 Lvov, Y., Munge, B., Giraldo, O., Ichinose, I., Suib, S. L., Rusling, J. F., *Langmuir*, **2000**, 16, 8850; Biznyuk, V. N., Campbell, A., Tsukruk, V. V., *ACS Symp. Ser.*, **1998**, 695, 220
- 4 Ferguson, G. S., Rouse, J. H., MacNeill, B. A., *Abstracts of Papers of the American Chemical Society* **2000**, 219: U558; Struth, B., Eckle, M., Decher, G., Oeser, R., Simon, P., Schubert, D. W., Schmitt, J., *Eur. Phys. J. E.*, **2001**, 6, 351
- 5 Mamedov, A. A., Kotov, N. A., Prato, M., Guldi, D. M., Wicksted, J. P., Hirsch, A., *Nature Materials*, **2002**, 1, 190
- 6 Kolarik, L., Furlong, D. N., Joy, H., Struijk, C., Rowe, R., *Langmuir*, **1999**, 15, 8265
- Steitz, R., Leiner, V., Siebrecht, R., von Klitzing, R., *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **2000**, 163, 63
- Shiratori, S. S., Rubner, M. F., *Macromolecules*, **2000**, 33, 4213
- 7 Lvov, Y., Ariga, K., Onda, M., Ichinose, I., Kunitake, T., *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **1999**, 146, 337; Kim, D. K., Han, S. W., Kim, C. H., Hong, J. D., Kim, K., *Thin Solid Films*, **1999**, 350, 153; Leporatti, S., Voigt, A., Mitlohner, R., Sukhorukov, G., Donath, E., Möhwald, H., *Langmuir*, **2000**, 16, 4059
- 8 Mendelsohn, J. D., Barrett, C. J., Chan, V. V., Pal, A. J., Mayes, A. M., Rubner, M. F., *Langmuir*, **2000**, 16, 5017; Fery, A., Schöler, B., Cassagneau, T., Caruso, F., *Langmuir*, **2001**, 17, 3779
- 9 Menchaca, J.-L., Jachimska, B., Cuisinier, F., Pérez, E., *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **2003**, 222, 185; Menchaca, J.-L., Flores, H., Cuisinier, F., Pérez, E., *Journal of Physics: Condensed Matter*, **2004**, 16, S2109-S2117; Flores, H., Menchaca, J.-L., Tristan, F., Gergely, C., Perez, E., Cuisinier, F. J. G., *Macromolecules*, **2005**, 38, 521
- 10 Ruths, J., Essler, F., Decher, G., Riegler, H., *Langmuir*, **2000**, 16, 8871; Picart, C., Laval, P., Hubert, P., Cuisinier, F. G. J., Decher, G., Schaaf, P., Voegel, J. C., *Langmuir*, **2001**, 17, 7414